

学校编码 : 1 0 3 8 4

分类号 _____ 密级 _____

学 号 : 200129007

UDC _____

厦 门 大 学
硕 士 学 位 论 文

智能化集成实时离子分析仪

Intellectualized Integrated Real-time
Ion Analysis Instrument

邓俊泳

指导教师姓名 : 冯勇建 副教授

专 业 名 称 : 测试计量技术及仪器

论文提交日期 : 2 0 0 4 年 0 5 月

论文答辩时间 : 2 0 0 4 年 0 6 月

学位授予日期 : 2 0 0 4 年 月

答辩委员会主席 : _____

评 阅 人 : _____

2004 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有或承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

2004 年 月 日

智能化集成实时离子分析仪

邓俊泳

指导教师

冯永建

厦门大学

摘 要

离子选择性电极是一种电化学传感器,用于检测离子的浓度,其检测种类多、样品用量少、反应快、精度高,广泛应用于医学、环保、化工、海洋等领域。石油工业是离子电极应用潜力巨大的一个市场,目前石油工业中常用色谱、光谱仪器来检测离子含量,此类方法精度高,但仪器昂贵、效率低、条件要求苛刻,不能满足油田迅速、准确地进行现场检测的要求。针对这种现状,本文介绍一种智能化集成实时离子分析仪器,该仪器采用离子选择性电极,集多种离子检测、自动取样、计算机控制、数据分析处理等功能于一体,主要用于检测 Cl^- 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 的浓度以及溶液的 PH 值、水硬度,操作简单,检测快速、准确,带数据库,将解决油田离子成分快速分析的难题。本文的主要研究工作包括:

- 1、针对油田水样中 Na^+ 离子含量大的特点,提出等量干扰法,解决了水硬度电极受 Na^+ 离子干扰的问题。实验证明,该方法准确可行。
- 2、利用水硬度电极与钙电极对钙、镁离子的不同选择性,提出水硬度电极 + 钙电极双电极法间接测定镁离子,取得了很好的效果。
- 3、采用 PH + CO_2 双电极法,解决了 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 离子的检测。
- 4、采用滴定法,解决了 SO_4^{2-} 离子的检测。
- 5、测试各种离子电极的性能,分析影响测试结果的因素及规律。
- 6、设计仪器的总体方案,完成了软硬件的设计、开发与安装:针对离子电极信号幅值小、阻抗高等特点,设计了多路微弱信号检测电路;为方便仪器的升级、维护,设计、制作了一块电气控制板;完成了仪器结构的设计及加工;完成了上下位机控制软件、通讯程序的设计、编码及调试。

经初步调试,该仪器工作稳定,检测误差为 10mg/L 左右,在实验室或油田现场等需要快速检测的场合有着广泛应用前景。

关键词:离子电极,分析仪器

ABSTRACT

Ion Selectivity Electrode (ISE) is a branch of electrochemistry sensor used to analyze the concentration of many ions, it works with little liquor, fast response, high precision. ISE has been widely applied to many fields, such as medical treatment, environmental protection, chemical industry, ocean, metallurgy and so on. The petroleum industry is a great potential market of the application of ISE. In the petroleum industry, chromatogram and spectrum instruments are often used to analyze ion concentration with very high precision but expensive instrument, low efficiency, strict environment required, it has restricted the application of real-time measure. Aimed at this condition, a intellectualized integrated real-time ion analysis instrument is developed using ISE as sensor, it has many functions including ions analysis, automatic sampling, computer control, data analysis, it can be used to analyze Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} and PH, water hardness. It has many advantages such as convenient operation, fast response, high precision and database. It is a approach to make real-time analysis. The primary work in this thesis is listed as follow:

1. According to the fact of high concentration of Na^+ in the water sample, we proposed “the equal interference” to solve the problem that the water hardness electrode is interfered by Na^+ . The experiment has proved its feasibility.
2. Based on the different selectivity to Ca^{2+} and Mg^{2+} between the water hardness electrode and Ca^{2+} electrode, we used water hardness electrode+ Ca^{2+} electrode to analyze Mg^{2+} indirectly, and it got good effect.
3. We used PH electrode + CO_2 electrode to analyze HCO_3^- and CO_3^{2-} .
4. We used titration to analyze SO_4^{2-} .

5. We tested the performance of 8 kinds of ISE and found out the factors and rules that influence the testing result.

6. We designed the blue print of the instrument including the design of hardware, machining, fixing and the design of software: we designed a circuit to detect weak signal of ISE; we designed a electric control board to make the maintenance and upgrade easier; we have finished design and fabricate the mechanical structure of the instrument; we finished the design, coding and debugging of control software, communication software.

After debugged, the instrument works stably, and the error is about 10 mg/l. It can be widely used in the places such as lab and oil field.

Key Words: ISE, Analysis Instrument.

目 录

第一章：绪 论	1
§ 1.1 石油工业中的离子成分检测概述	1
§ 1.2 离子选择性电极简介	3
§ 1.3 本课题的主要工作	5
第二章 离子选择性电极原理与性能测试	7
§ 2.1 离子选择性电极原理	7
§ 2.2 离子选择性电极的分析方法	10
§ 2.3 离子选择性电极的性能测试	13
第三章 各检测成分的测定方法研究	21
§ 3.1 水硬度的测定	21
§ 3.2 镁离子的测定	23
§ 3.3 碳酸根和碳酸氢根离子的测定	24
§ 3.4 硫酸根离子的测定	28
§ 3.5 氯、钾、钠、钙离子的测定	29
§ 3.6 与色谱分析结果的比较	32
第四章 仪器总体构成	33
§ 4.1 仪器的构成及操作流程	33
§ 4.2 仪器软、硬件工具的选择	36
第五章 仪器的硬件设计与调试	39
§ 5.1 微弱信号检测电路	39
§ 5.2 电气控制板	43
§ 5.3 仪器结构设计	45
第六章 计算机控制平台及 PLC 软件设计与调试	48
§ 6.1 计算机控制平台软件	48
§ 6.2 可编程控制器 PLC 程序	55
§ 6.3 程序调试过程中遇到的问题及解决方法	61
第七章 仪器测试与结果分析	63
§ 7.1 仪器实现的情况、实验结果及误差分析	63
§ 7.2 进一步完善方向	68
附 录	70
参考文献	76
致 谢	78

Contents

Chapter 1 : Introduction and Background	1
§ 1.1 Summary of Ion Analysis in Petroleum Industry	1
§ 1.2 Introduction of Ion Selective Electrode	3
§ 1.3 Main Work and Goal	5
Chapter 2 : Principle and Performance Testing of ISE	7
§ 2.1 Principle of Ion Selective Electrode	7
§ 2.2 Analysis Method of Ion Selective Electrode	10
§ 2.3 Performance Testing of Ion Selective Electrode	13
Chapter 3 : Approach of ions Analysis	21
§ 3.1 Water Hardness	21
§ 3.2 Mg^{2+}	23
§ 3.3 HCO_3^- and CO_3^{2-}	24
§ 3.4 SO_4^{2-}	28
§ 3.5 Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+}	29
§ 3.6 Compare with Chromatogram Analysis Result	32
Chapter 4 : Composing of Instrument	33
§ 4.1 Composing and Operation Flow of Instrument	33
§ 4.2 Selection of Software and Hardware Tool	36
Chapter 5 : Design and Debugging of Hardware	39
§ 5.1 Weak Signal Detect Circuit	39
§ 5.2 Electric Control Board	43
§ 5.3 Design of Instrument Structure	45
Chapter 6 : Design and Debugging of Software	48
§ 6.1 Computer Control Platform Software	48
§ 6.2 PLC Software	55
§ 6.3 Problems During Software Debugging	61
Chapter 7 : Instrument Testing and Result Analysis	63
§ 7.1 Work Finished, Result and Error Analysis	63
§ 7.2 Further Work	68
APPENDIX	70
REFERENCES	76
THANKS	78

第一章 绪论

§ 1.1 石油工业中的离子成分检测概述

§ 1.1.1 石油工业中的离子成分检测

石油是当今世界最重要的能源之一，有人将石油比喻成一个国家的血液，没有石油，这个国家就无法正常运转，石油也因此成为很多世界问题的焦点。对于有“世界制造大国”之称的我国来说，石油的战略意义就显得更加突出。飞速发展的经济使得石油的需求量大幅度攀升，毫无疑问，石油工业已成为我国的一项支柱产业。在石油工业带来巨大经济效益的同时，也出现了诸多令人担忧的问题，尤其是石油工业的环保问题。

在油田的采油技术中，目前使用最广泛的一项措施就是人工注水驱油技术^[1]，其方法就是根据油田储油的特点，选择合适的地点，打上一定深度的专用注水井，给地层注入高压水补充能量，保持地层压力，油井四周的石油在油层压力的作用下，流向油井，从而抽取石油。在人工注水驱油的同时，也产生了大量的污水，可分为以下几类：

- 1、钻井废水；
- 2、原油脱出水(又称油田采出水)；
- 3、落地原油；
- 4、油井酸化液、设备洗涤液。

这些污水均属于油水混合物，具有含油量大、有机物和悬浮物高、盐份高、色度深等特点，其主要成分包括：

- 1、阳离子：钠离子(Na^+)、钾离子(K^+)、钙离子(Ca^{2+})、镁离子(Mg^{2+})；
- 2、阴离子：氯离子(Cl^-)、硫酸根离子(SO_4^{2-})、碳酸氢根离子(HCO_3^-)、碳酸根离子(CO_3^{2-})；
- 3、少量 SiO_2 、硫化物、原油以及大量有机杂质；

4、各种细菌，如腐生菌、还原菌、铁细菌等。

按照环保法规的相关规定，这些污水是禁止直接排放或回注地层的，须先经过沉降分离、混凝沉降、气浮选、旋流分离、过滤分离、化学软化、杀菌、除垢等^[2]各种处理，将污水中的油水分离，去除悬浮物以及其它有害成分，然后检测其离子成分，若各种离子的含量均达到国家标准，则可以排放或重复使用，否则将给地层和周围环境带来非常严重的污染。

另外，不同地区的地质特性差异很大，油水混合物中的各种离子的含量在一定程度上反映了该油田所处地区的地质情况，因此，检测油田污水的离子成分还可以进一步推断该地区的地质结构、土壤成分，酸碱度等，是油田进一步开发采油的重要参考因素。

因此，对于石油工业来说，准确、快速地检测油水混合物中的离子成分是一项十分重要的工作。

§ 1.1.2 离子成分的分析方法

离子成分的定性、定量分析主要有物理和化学两类方法，因此而派生出来的分析方法有很多，常用的有以下几种：

- 1、电化学方法，分为电导式、电量式、电位式；
- 2、光学方法，主要有光谱分析、吸收式光学分析、发射式光学分析；
- 3、色谱分析法，包括气相色谱、液相色谱；
- 4、射线分析法，如 X 射线、 γ 射线、放射性同位素等；
- 4、火焰光度法，测定 Na、K、Ca、Li、Cs 和 Zn 等离子可采用，该方法属于经典的标准参考法，优点是结果准确可靠；
- 5、比色分析法，测定 Ca、Fe、Cu、Mg、Zn 和 P 等离子可采用；
- 6、核磁共振法。

纵观以上各种分析方法，色谱、射线、光学以及核磁共振方法的检测精度高，但仪器昂贵、检测费用高、效率低且检测环境要求很高，不适合油田

现场的实时检测；火焰光度法测量精度不高；比色分析法检测的离子种类较少，且过程冗长烦琐。离子选择性电极分析方法属于电化学分析，具有以下优点：

- 1、设备简单，操作方便，最简单的装置只需两根电极和一个毫伏计；
- 2、检测的离子种类多，精度较高，测量浓度范围广（4~6 个数量级）；
- 3、分析速度快，几分钟内就可以得出测量结果；
- 4、可实现大批量样品的连续性检测；
- 5、测定对象广泛，可用于空气、水、食品、农药等检测。

以上优点说明采用离子选择性电极方法来测定水中离子的成分，十分符合油田的要求，是一个十分有效、现实的方法。

§ 1.2 离子选择性电极简介

§ 1.2.1 离子选择性电极的发展

离子选择性电极（Ion Selective Electrode, ISE）是一种用于检测溶液中某种离子活度的电化学传感器，简称为离子电极或电极。最早的离子电极出现在 1906 年，是一种用于测量溶液 PH 值的玻璃电极，该电极只对氢离子敏感，而不受其他离子的干扰，且电极电位与 PH 值有简单的线性关系。之后，因受到当时化学研究水平和电子检测技术的限制，离子电极的研究工作一直没有很大的进展，直到 20 世纪 60 年代，由于化工领域中的有机合成和无机单晶控制技术的发展，离子电极技术才迅速发展起来。由弗兰特和罗斯与 1966 年研制成功的氟电极是离子电极发展史的一个重要的里程碑^[3]。

长期以来，国内外对离子电极的研究热情一直没有衰退，不断地出现很多离子电极相关的论文、刊物、书籍、研讨会^[4]，研究工作主要围绕以下几个方面开展：

- 1、理论研究，进一步发展和完善离子电极的响应机理，建立更准确的

数学模型，研究更好的分析计算方法。

2、寻找用于制备电极的新材料，使电极检测的离子种类更多，制出的电极线性更好，选择性更好、内阻更小、精度更高，响应时间更短。

3、离子敏感场效应晶体管 (ISFET) 的研究，其原理是用敏感膜来代替 MOS 管的栅极。这种器件比传统的离子电极响应更快，斜率更接近能斯特理论值，具有十分实用的价值。

4、离子电极的商品化应用，主要是离子电极分析仪器的开发，目前有很多诸如水质分析仪、离子检测仪之类的产品。

§ 1.2.2 离子电极的应用

目前，该项技术已广泛应用于环保、海洋、冶金、土壤、地质、化工、医学等各个领域。如在临床诊治和急诊检测项目中，常用离子电极来检测血清中 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 离子浓度以及血液的 PH 值^[5]。水质分析也是离子电极的一个重要的使用领域，现 F^- 、 CN^- 、 I^- 电极检测方法已成为水质分析的推广方法， Na 、 Cl 电极也成为测定火电厂锅炉蒸汽冷凝水中 Na^+ 、 Cl^- 离子含量的标准方法。

石油工业是离子电极应用的一个很有潜力的市场。仅以辽河油田为例，其年产石油量达 1.5×10^7 吨。目前油田生产石油污水 $14 \times 10^4 m^3/day$ ，石油生产回注污水总量约 $7.6 \times 10^4 m^3/day$ ，剩余污水总量约为 $6 \times 10^4 m^3/day$ ，主要是稠油污水。预计到 2005 年污水产量将达到 $16 \times 10^4 m^3/day$ ^[6]。

§ 1.2.3 离子电极的分类

离子电极有很多分支，但绝大多数都是膜电极，国际纯化学与应用化学协会 (IUPAC) 根据膜电位的响应机理、膜的组分和结构，将离子电极分为以下几类^[7]：

- 1、晶体膜电极，包括均膜和非均膜两类；
- 2、非晶体膜电极，包括刚性基质电极和流动载体电极；

- 3、气敏电极 (Gas Sensing Electrodes);
- 4、酶电极 (Enzyme Substrate Electrodes), 或称生物膜电极。
- 5、非传统电极, 如离子敏感场效应管、涂丝与涂膜电极等

§ 1.2.4 离子检测仪器的市场调查

目前在市场上销售的离子电极分析仪器有很多, 有通用型的, 也有专用型的。经过市场调研, 发现现在的离子电极分析仪器主要存在以下缺点:

1、单路检测。大部分仪器无法实现多种离子的同时检测, 因此用户若要同时检测多种离子, 则需购买多台仪器, 或一台仪器反复用于检测不同离子, 容易造成互相干扰, 且检测时间延长。

2、人工取样。目前, 大部分的用户遵循传统的分析模式, 即人工溶液取样, 仪器分析, 因此, 厂家比较注重仪器电路性能的改进, 而很少研发包括自动取样功能的仪器。这种情况下, 仪器分析需要有化学专业人员, 才能完成离子的分析, 仪器的广泛使用得到了一定的限制。

3、智能化程度低, 数据处理能力较弱, 大多仪器只能实现检测、显示电压值的功能, 所有功能均由硬件实现, 硬件设计的难度较大, 且几乎不包括数据处理能力, 若能将数据通过软件来处理, 则将大大增强仪器的数据处理能力, 硬件设计也相对简单。目前, 市场上销售的带计算机处理的仪器属于高端产品, 价格比较昂贵, 一般在 5 ~ 10 万。

§ 1.3 本课题的主要工作

本课题属于辽河油田的基金项目, 旨在针对油田的实际情况, 为油田研究院开发一台集多种离子检测、自动配制溶液、智能控制、数据分析处理等功能于一体, 高精度、工作稳定的自动化分析仪器样机。仪器最终欲达到以下目标:

- 1、能准确地测定水样中 Cl^- 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 的

浓度以及溶液的 PH 值、水硬度；

- 2、实现检测过程的自动化，简化传统的化学分析流程；
- 3、可进行大批量样品的连续性检测；
- 4、带有数据库，可实现数据的实时保存与查阅；
- 5、仪器具有较好的可靠性和稳定性。

离子电极自动分析仪器的设计是一个系统的工程，包括实验方案、软硬件设计等各个部分，本课题的主要工作有：

- 1、测试各种离子电极的性能，研究影响测试结果的因素及规律；
- 2、针对离子电极和油田水样的特点，设计各检测项目的解决方案，主要是 SO_4^{2-} 、水硬度、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 等检测难度较大的项目；
- 3、仪器总体控制方案设计；
- 4、硬件设备的选型、设计与安装；
- 5、电路及电气板设计、制版、调试
- 6、VC++、PLC 软件设计、编码、调试；
- 7、仪器结构的设计、安装、调试。

第二章 离子选择性电极原理与性能测试

§ 2.1 离子选择性电极原理

§ 2.1.1 离子选择性电极的工作原理

根据国际纯化学与应用化学联合会 (IUPAC) 的定义：离子选择性电极是电化学敏感体，它的电势与溶液中给定离子活度的对数成线性关系，这种装置不同于包含氧化还原反应的体系^[8]。这种线性关系符合能斯特方程。

离子电极的工作原理与化学原电池一样，能自动地将自身的化学自由能转变成电能。离子电极体系由两个半电池构成，其中一个半电池的电位随待测溶液中某种离子活度而变化，起到指示待测离子活度的作用，称为指示电极；另一个半电池的电位保持恒定，起参考电位的作用，称为参比电极。将指示电极与参比电极一起浸入到待测溶液中，就构成一个完整的电池，可表示为

指示电极 || 电解质溶液 || 参比电极

用电位差计测量两电极之间的电位差，结合一定的计算方法，可得到被测离子的活度，这种测定方法叫离子电极法。离子电极法可测定多种离子活度，一般可测的浓度范围在 $10^{-1} \sim 10^{-5} \text{M}$ ，个别可达 10^{-8}M 。

值得注意的是，离子电极响应的是离子的活度 而不是浓度 c 。离子活度是指离子在水溶液中的“有效浓度”，活度与浓度之间的关系可用式子 2-1 表示：

$$\alpha = f_{\alpha} \cdot c \quad (2-1)$$

f_{α} 称为活度系数 ($0 < f_{\alpha} \leq 1$)。对于不同的溶液， f_{α} 有很大的差别。

强电解质溶液中，当溶液浓度很小时，离子间的作用力趋近于 0，活度系数可认为 1，则 $\alpha = c$ ；当溶液浓度很高时，离子之间作用力的影响较大， $\alpha < c$ ；

弱电解质溶液中,由于它们不是以离子状态存在的或电离成极少的离子,故溶液中的离子强度可以忽略,活度系数视为 1,具体数值可以查相关表格^[9]。

一般情况下,我们要测量的对象是离子的浓度 c ,若 c 是个变量,则测量的难度大为提高。研究表明,活度系数与溶液的离子强度有关,若溶液的离子强度保持不变,则活度系数恒定,这是一个很重要的信息。实际测量时,需要往溶液中加入离子强度调节剂,保持离子强度恒定,活度与浓度的关系确定,则离子电极就可以用于浓度的检测。

§ 2.1.2 离子电极的响应机理

在离子电极中起关键作用的是一种选择性半透膜,它是化学量与电压量的信号转换器。理想的选择膜可以让某种特定的离子通过,称对该离子具有选择性,而对其他离子均起着阻挡的作用。离子选择膜由玻璃、单晶或难溶盐混晶膜构成,固定在一个塑料管或玻璃腔体头部,体内包含内参比电极和内充溶液。电极内充液中含有与内参比电极呈可逆平衡的离子,并为构成离子电极选择性半透膜的敏感物质所饱和。

根据对离子电极选择性半透膜的电化学性能的研究,离子电极的响应机理是根据膜界面物质的迁移所引起自由能的变化来实现的,如借助于敏感层与溶液离子之间的离子交换、吸附、溶剂的萃取或其他反应所建立起的膜电位^[9]。

如图 2-1 所示,假设选择膜对某种离子具有选择性的响应,则该离子可以透过选择膜,由活度高的溶液运动到活度低的溶液,而其他离子则被阻挡不能透过选择膜。这样,在选择膜的两边将产生电荷的分离,形成一个双电层结构,产生一定的电位差,形成了选择性膜电位,因此,在这样的体系中,膜电位就可以看成是一种浓差电位,然后就有可能像在浓差电池中那样,使膜电位 E_m 与离子的活度 a_i 联系起来。

$$E_m = \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{\alpha_i'}{\alpha_i''} \quad (2-2)$$

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库